

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3702615 A1

⑳ Aktenzeichen: P 37 02 615.1
㉔ Anmeldetag: 29. 1. 87
㉕ Offenlegungstag: 11. 8. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C14C 11/00

C 09 D 3/72
C 08 G 18/66
B 05 C 1/08
B 05 D 7/12
// C08G 18/32,18/36,
18/42,18/48,18/75,
D06N 3/18

DE 3702615 A1

Offenlegungsschrift

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Höfer, Rainer, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Friese,
Hans-Herbert, Dr., 4019 Monheim, DE; Grützmacher,
Roland, 5602 Wülfrath, DE; Kaindl, Gerhard, 4010
Hilden, DE

⑤④ Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wässriger Polyurethandispersionen, das Verfahren zum Aufbringen von erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmitteln und ihre Verwendung bei der Beschichtung und Zurichtung von Leder und Lederaustauschstoffen, wobei die Polyurethandispersion besteht aus Polyesterpolyolen, oleochemischen Polyolen, gegebenenfalls Polyetherpolyolen und anionische Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen sowie organischen Diisocyanaten.

DE 3702615 A1

Patentansprüche

1. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 50% und einer Viskosität im Bereich von 10 bis 50 000 mPa·s, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyurethandispersion besteht aus

- (a) 40 bis 200 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyesterpolyols,
- (b) 6 bis 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines oleochemischen Polyols,
- (c) 0 bis 12 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyetherpolyols,
- (d) 5 bis 35 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, anionische Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen und
- (e) 100 Gew.-Teile eines organischen Diisocyanats.

2. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Polyurethandispersion im Bereich von 10 bis 5000 mPa·s liegt.

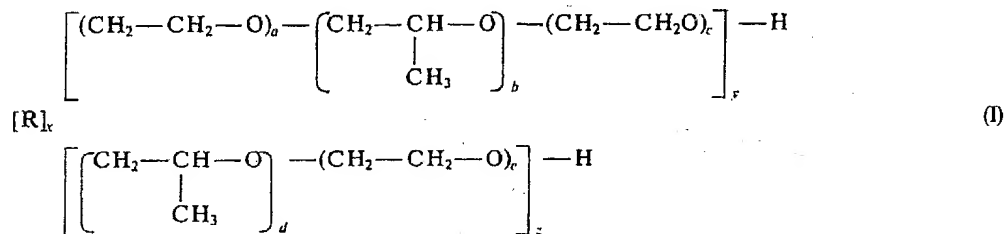
3. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole aufgebaut sind aus aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren sowie Diolen.

4. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole aufgebaut sind aus Adipinsäure und/oder Isophthalsäure und Diethylenglykol, wobei die Hydroxylzahl der Polyesterpolyole kleiner als 200 und vorzugsweise 30 bis 100 ist und die Säurezahl des Esters kleiner als 12 und vorzugsweise kleiner als 6 ist.

5. Beschichtungs- und Zurichtmittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oleochemische Polyol besteht aus

Triolen oder Polyolen mit wenigstens 10 C-Atomen, hergestellt durch die Addition einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen an epoxidierte Triglyceridöle, wobei die gegebenenfalls gereinigten Additionsprodukte mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen zur Reaktion gebracht werden, aus Rizinusölkoxylaten mit 0 bis 50 Ethylenoxid- und/oder 0 bis 100 Propylenoxidgruppen, aus Ringöffnungsprodukten von Soja- und/oder Leinölepoxiden mit Methanol und aus Rizinusöl mit 0 bis 10 Ethylenoxid- und/oder 0 bis 20 Propylenoxidgruppen.

6. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherpolyol der Formel (I)



entspricht, in der R für einen Glycerin-, Trimethylolpropan-, Trimethylolethan- oder Polyglycerinrest mit dem Polymerisationsgrad $x = 1$ bis 6 steht und die Indices $y = (x - z + 2)$, $z = 0$ bis 4, $a = 1$ bis 15, $b = 20$ bis 100, $c = 1$ bis 15, $d = 20$ bis 150 und $e = 1$ bis 15 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summen $(a + c + e) = 3$ bis 40, $(b + d) = 40$ bis 300 und $(c + e) = 1$ bis 15 bedeuten und y mindestens den Wert 1 besitzt.

7. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ionische Gruppen tragende Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindung eine Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Ammoniumgruppe enthält und vorzugsweise Dimethylolpropionsäure ist.

8. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat aus der Gruppe der aliphatischen Diisocyanate ausgewählt ist.

9. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1, 2 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat ausgewählt ist aus der aus Isophorondiisocyanat, 4,4-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Dimerfettsäurediisocyanat bestehenden Gruppe.

10. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1, 2, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat Isophorondiisocyanat ist.

11. Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyurethandispersionen gegebenenfalls in wäßriger Verdünnung mittels Walzenauftrags-, Spritz-, Plüsch- oder Gießmaschinen auf das Leder aufbringt und anschließend trocknet sowie gut bügelt.

12. Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyurethandispersionen in an sich bekannter Weise mit Zusätzen wie Polyacrylaten, kolloidalem Kasein, modifizierten Silikonen, wäßrigen Emulsionen natürlicher und/oder synthetischer Wachse bzw. Wachsester, Celluloseester und PUR-Emulsionen, Antischaummitteln und Pigmentzubereitungen abmischt.

13. Verwendung von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder nach Ansprüchen 1 bis 10 zum Aufbringen von Schlußstrichen und zum Zurichten von Leder und Flächengebilden auf der Basis von Lederaus-

tauschstoffen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen, das Verfahren zum Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmittel und ihre Verwendung bei der Beschichtung und Zurichtung von Leder und Lederaustauschstoffen. 5

Zur Zurichtung von Leder werden unterschiedliche filmbildende Polymere eingesetzt.

DE-OS 33 44 354 beschreibt die Verwendung von aus wäßriger Phase aufgetragenen Polyacrylaten. Für die Abschlußlackierung sind Nitrocellulosen und Acetobutyrate auch heute noch von Bedeutung und wegen ihres hohen Glanzes und ihrer hohen Echtheit geschätzt. 10

Mitte der 50iger Jahre fanden Polyurethansysteme ihren Eingang in die Lederindustrie. Ihre Bedeutung ist wegen der auf der besonderen Struktur der Polyurethane beruhenden Eigenschaften immer stärker gestiegen. Bis in die jüngste Zeit hinein wurden Polyurethane zur Behandlung von Leder und Lederaustauschstoffen aus organischer Lösung appliziert (EP-PS 73 389 und JP-PS 6 01 04 118). Es besteht jedoch aus ökonomischen und ökologischen Überlegungen heraus ein großes Interesse daran, auf den Einsatz von Lösungsmitteln ganz oder teilweise zu verzichten und sogenannte "all-water"-Systeme zu schaffen (P. Rothwell, Journal Society Leather Techniques and Chemistry 69, 105 [1984]). 15

DE-PS 31 39 966 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen oder Lösungen von Polyurethanen, bei welchem man durch eingebaute ionische Gruppen und/oder eingebaute nichtionische hydrophile Gruppen, modifizierte und/oder externe Emulgatoren aufweisende Oligourethane mit endständigen Isocyanatgruppen in Wasser dispergiert und/oder löst, gleichzeitig oder anschließend in ein Aminogruppen aufweisendes Oligourethan überführt und mit di- oder polyfunktionellen Kettenverlängerungsmitteln die Oligourethan Ketten verlängert. Verwendet werden die so erhaltenen Dispersionen oder Lösungen zur Herstellung von Überzügen und Beschichtungen auf beliebigen flexiblen und nichtflexiblen Substraten. 20

Die DE-PS 29 31 125 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines mit Polyurethan imprägnierten faserigen porösen Bahnmaterials, insbesondere zur Herstellung eines Kunstleders durch Imprägnieren mindestens eines Teils des Bahnmaterials mit einer Dispersion eines Polyurethans, das keine freien Isocyanatgruppen enthält. 25

Die Herstellung wasserverdünnbarer Polyurethane durch die Umsetzung eines Amins oder Ammoniaks mit einem Polyurethan, das freie Carboxylgruppen enthält, beschreibt die US-PS 34 12 054. Derartige wasserverdünnbare Polyurethane können als Oberflächenbeschichtungsmittel und Druckfarben verwendet werden. 30

DE-PS 33 44 693 betrifft wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, die chemisch eingebaute ternäre und quaternäre Ammoniumgruppen an eingebauten, innerhalb von end- und/oder seitenständig angeordneten Polyetherketten vorliegenden Ethylenoxideinheiten und über Urethangruppen eingebauten Polyestersegmenten, die durch den Einbau von Dicarbonsäurepolyesterpolyolen eingeführt worden sind. Die genannten Polyurethandispersionen werden als Klebemittel oder zur Herstellung von Klebemitteln für beliebige Substrate, insbesondere Gummi, verwendet. 35

In der DE-OS 34 17 265 werden wäßrige Beschichtungs- und Finishmittel für (vorzugsweise PVC-)Flächengebilde auf der Basis von Polyurethandispersionen beschrieben, wobei der Polyurethanfeststoff aus einem Polyesterpolyol, niedermolekularen Diolen und gegebenenfalls Triolen, anionische Gruppen tragenden und/oder nichtionische Polyoxyethylensegmente aufweisenden Verbindungen, wenigstens zwei verschiedenen Diisocyanaten und einem Polyamin als Kettenverlängerer besteht. 40

Als Reaktionsmittel für die Herstellung von Polyurethandispersionen sind im Stand der Technik Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und Polyetherpolyesterpolyole vorgeschlagen worden. Derartige Polyole werden auf synthetischem Wege aus Erdöl hergestellt, lassen sich also nicht von nachwachsenden, erneuerbaren und aus natürlichen Quellen regenerierbaren Rohstoffen ableiten. Aufgrund der zunehmend knapper werdenden Erdölressourcen bestand somit Bedarf, Reaktionsmittel für die Herstellung von Polyurethandispersionen zu verwenden oder mitzuverwenden, die aus natürlichen Quellen stammen und sich somit sukzessive regenerieren lassen. 45

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 50% und einer Viskosität im Bereich von 10 bis 50 000 mPa·s zur Verfügung zu stellen. 50

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, neue Zusammenstellungen von Polyolkomponenten zur Verwendung in der Herstellung wäßriger Polyurethandispersionen zur Verfügung zu stellen, die bewirken, daß die Eigenschaften der mit den Polyurethandispersionen beschichteten und zugerichteten Leder oder Lederaustauschstoffe allen Anforderungen hinsichtlich Strapazierfähigkeit, insbesondere geringer Sprödigkeit und hoher Naß- und Trockenreibfestigkeit, Geschlossenheit und Glanz genügen. 55

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder und Lederaustauschstoffe zur Verfügung zu stellen, die einen Polyurethanfeststoff enthalten, der überwiegend oder ganz in wäßriger Phase dispergiert vorliegt und diesen aus der wäßrigen Phase auf das zu beschichtende oder zuzurichtende Material aufzutragen. 60

Weiterhin ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, besonders hohe Echtheitswerte zu erreichen ohne Einsatz technisch aufwendiger und in der Leder-Industrie wenig gebräuchlicher Bestrahlungseinrichtungen zur UV-Vernetzung, wie in DE-OS 34 37 918 gefordert und insbesondere ohne Verwendung der toxikologisch bedenklichen Aziridine zur Vernetzung. Hohe Echtheitswerte machen die Beschichtungs- und Zurichtmittel, beispielsweise in der Grundierung, insbesondere aber als Schlußstrich geeignet. Das collagene Faserflechtwerk der Lederhaut ist sowohl hinsichtlich der Art der Verflechtung als auch hinsichtlich des Aufbaus der Einzelfasern von jedem anderen Flechtwerk verschieden. Während bei jedem anderen Gewebe eine gewisse Regelmäßigkeit der Verflechtung erkennbar ist, freie Faserenden festgestellt und Einzelfasern isoliert werden können, sind die collage- 65

nen Bindegewebsfasern kreuz und quer nach allen Richtungen und Dimensionen so miteinander verflochten und ineinander verwachsen, daß niemals ein Anfang oder Ende von Fasern festgestellt werden kann und immer nur Bruchstücke von Fasern unter Verletzung dieser isoliert werden können (Fritz Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin, 1967, Seite 24). Zudem besitzt Leder auf nahezu allen Verwendungsgebieten höhere Festigkeit als alle verschiedenartigen Austauschmaterialien. Das gilt insbesondere für Zugfestigkeit, Stichausreiß- und Weiterreißfestigkeit (Fritz Stather, loc. cit., Seite 728).

Überraschend wurde nun gefunden, daß Polyurethandispersionen mit deutlich besseren Eigenschaften erhalten werden können, die besonders für das komplexe Substrat Leder geeignet sind, wenn man als Reaktionsmittel bei der Herstellung von Polyurethandispersionen multifunktionelle oleochemische Polyole, d. h. sich aus natürlich nachwachsenden Fett- und Ölröhstoffen ableitende und aus diesen über chemische Verfahren herstellbare Polyole zur Herstellung von Beschichtungs- und Zurichtmitteln verwendet. Besonders bevorzugt im Rahmen der Erfindung sind oleochemische Polyole mit mindestens 3 funktionellen OH-Gruppen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 50% und einer Viskosität im Bereich von 10 bis 50 000 mPa·s, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethandispersion besteht aus

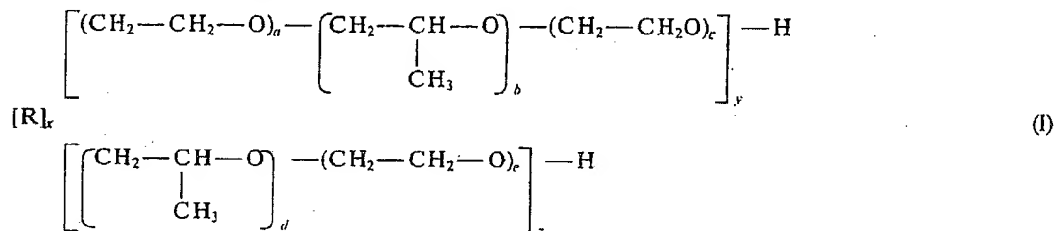
- (a) 40 bis 200 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyesterpolyols,
- (b) 6 bis 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines oleochemischen Polyols,
- (c) 0 bis 12 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyetherpolyols,
- (d) 5 bis 35 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, anionische Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen und
- (e) 100 Gew.-Teile eines organischen Diisocyanats oder einer Mischung organischer Diisocyanate.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 50 000 mPa·s. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen mit einer Viskosität im Bereich von 10 bis 5000 mPa·s zur Verfügung gestellt.

Polyesterpolyole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind üblicherweise aufgebaut aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren sowie Diolen. Aliphatische Dicarbonsäuren im Sinne der Erfindung sind z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Brassylsäure oder Dimerfettsäuren. Aromatische Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure. Als bevorzugte aromatische Dicarbonsäure wird Isophthalsäure und als bevorzugte aliphatische Dicarbonsäure Adipinsäure verwendet. Diole im Sinne der Erfindung sind Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Dimerocenol (Sovermol® 650 NS, Henkel KGaA), Neopentylglykol oder verschiedene isomere Bishydroxymethylcyclohexane. Die genannten Dicarbonsäuren werden üblicherweise mit Diolen verestert. Ein bevorzugtes Polyesterpolyol entsteht durch Veresterung von Isophthalsäure und/oder Adipinsäure mit Diethylenglykol. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Polyesterpolyole eine Hydroxylzahl von weniger als 200 auf. Insbesondere bevorzugt sind Polyesterpolyole, deren Hydroxylzahl des Polyesters 30 bis 100 beträgt. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Polyesterpolyole eine Säurezahl von weniger als 12 und bevorzugt eine Säurezahl von weniger als 6 auf. Insbesondere bevorzugt sind Polyesterpolyole, die aufgebaut sind aus Adipinsäure und/oder Isophthalsäure und Diethylenglykol, wobei die Hydroxylzahl der Polyesterpolyole kleiner als 200 und vorzugsweise 30 bis 100 ist und die Säurezahl des Esters kleiner als 12 und vorzugsweise kleiner als 6 ist.

Oleochemische Polyole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aufgebaut aus Triolen und Polyolen mit wenigstens 10 C-Atomen. Diese werden hergestellt durch die Addition einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen an epoxidierte Triglyceridöle, wobei die gegebenenfalls gereinigten Additionsprodukte mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen zur Reaktion gebracht werden. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschreibt Beschichtungs- und Zurichtmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das oleochemische Polyol aus Rizinusalkoxylaten mit 0 bis 50 Ethylenoxid- und/oder 0 bis 100 Propylenoxidmolekülen pro Molekül Rizinusöl besteht. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden unter oleochemischen Polyolen Ringöffnungsprodukte eines Soja- oder Leinölepoxids mit Methanol sowie Rizinusöl mit 0 bis 10 Ethylenoxid- und/oder 0 bis 20 Propylenoxidmolekülen pro Mol Ringöffnungsprodukt verstanden.

Erfindungsgemäße Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen können gegebenenfalls bis zu 12 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, an Polyetherpolyolen enthalten. Für Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder wird vorzugsweise ein Polyetherpolyol verwendet, das der Formel (I)



entspricht, in der R für einen Glycerin-, Trimethylolpropan-, Trimethylolethan- oder Polyglycerinrest mit dem Polymerisationsgrad $x = 1$ bis 6 steht und die Indices $y = (x - z + 2)$, $z = 0$ bis 4, $a = 1$ bis 15, $b = 20$ bis 100, $c = 1$ bis 15, $d = 20$ bis 150 und $e = 1$ bis 15 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summen $(a + c + e) = 3$ bis 40, $(b + d) = 40$ bis 300 und $(c + e) = 1$ bis 15 bedeuten und y mindestens den Wert 1 besitzt.

Bevorzugt sind solche Blockpolymeren, in denen die Indices y mindestens $= 2$, $a = 1$ bis 5, bzw. $d = 30$ bis 100 und c bzw. $e = 1$ bis 5 bedeuten und die Summe $(a + c + e) = 3$ bis 15 beträgt. Weiterhin sind solche Blockpolymeren besonders bevorzugt, in denen R für einen Glycerinrest oder einen Trimethylolpropanrest steht, d. h. in denen $x = 1$ bedeutet. Steht R für einen Glycerinrest, so ist ein Glycerin besonders bevorzugt, das durch Spaltung der Umesterung aus natürlichen Triglyceriden gewonnen wurde. In diesen, vom Glycerin oder Trimethylolpropan abgeleiteten Blockpolymeren sind im allgemeinen 2 bis 3 Hydroxylgruppen mit Ethylenglykoethergruppen substituiert, d. h. y steht für 2 oder 3 und z für 0 oder 1. Entsprechende Polyetherpolyole weisen eine Hydroxylzahl im Bereich von 25 bis 40 auf. Polyetherpolyole mit $R =$ Glycerin oder Trimethylolpropan im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen üblicherweise Molekulargewichte im Bereich von 1000 bis 20 000 und vorzugsweise im Bereich von 3000 bis 12 000.

Chemisch fixierte hydrophile Gruppen aufweisende, vorzugsweise im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktionen mono- und insbesondere difunktionelle Hydroxy- oder Aminoverbindungen sind bekannt, die Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder enthalten gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ionische Gruppen tragende Dihydroxy- oder Diaminoverbindungen, die eine Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Ammoniumgruppe enthalten. Als bevorzugte, ionische Gruppen tragende Dihydroxyverbindung wird vorteilhafterweise Dimethylolpropionsäure verwendet.

Als Diisocyanate werden üblicherweise aliphatische oder aromatische Diisocyanate verwendet, wobei deren Auswahl sehr stark von der späteren Verwendungsweise der wäßrigen Polyurethandispersion abhängt; sollen die resultierenden Polyurethane lichtstabil sein und nicht zu Verfärbungen, beispielsweise nach gelb, neigen, so sind aliphatische Diisocyanate zu verwenden; kommt es auf Lichtstabilität nicht an, beispielsweise weil diese Eigenschaft in der Verwendung der resultierenden Polyurethane eine untergeordnete Rolle spielt, so können sowohl aliphatische als auch aromatische Diisocyanate verwendet werden. Da für Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder insbesondere Farbechtheit eine Grundvoraussetzung darstellt, werden diese aus organischen aliphatischen Diisocyanaten hergestellt. Aliphatische Diisocyanate stammen üblicherweise aus der Gruppe Isophorondiisocyanat, 4,4-Methylen-bis-(cyclohexyldiisocyanat), Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat ausgewählt ist aus der aus Isophorondiisocyanat, 4,4-Methylen-bis-(cyclohexyldiisocyanat), Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Dimerfettsäurediisocyanat bestehenden Gruppe. Insbesondere bevorzugt ist Isophorondiisocyanat.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in dem Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polyurethandispersionen gegebenenfalls in wäßriger Verdünnung mittels Walzenauftrags-, Spritz-, Plüsch- oder Gießmaschinen auf das Leder aufbringt und anschließend gemäß dem Stand der Technik trocknet und gut bügelt.

Zur Verbesserung der Eigenschaften der Polyurethandispersionen können diese zur Verwendung als Beschichtungs- und Zurichtmittel weitere in der Technik bekannte Zusätze enthalten. Demgemäß ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungs- und Zurichtmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polyurethandispersion in an sich bekannter Weise mit Zusätzen wie Polyacrylaten, kolloidalem Kasein, modifizierten Silikonen mit wäßrigen Emulsionen natürlicher oder synthetischer Wachse bzw. Wachsester, Antischaummitteln und Pigmentzubereitungen abmischt. Gegebenenfalls ist eine Abmischung mit wasserverdünnbarem Celluloseester, bzw. mit weiteren PUR-Emulsionen möglich.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder zum Aufbringen von Schlußstrichen und zum Zurichten von Leder und Flächengebilden auf der Basis von Lederaustauschstoffen.

Der Vorteil der Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder entsprechend der vorliegenden Erfindung besteht insbesondere darin, daß besonders hohe Echtheitswerte erreicht werden, ohne beispielsweise toxikologisch bedenkliche Aziridine oder technisch aufwendige Bestrahlungseinrichtungen zur Vernetzung zu benutzen. Daher sind die Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder und Lederaustauschstoffe auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen für viele Anwendungen in der Lederzurichtung, beispielsweise in der Grundierung, insbesondere aber als Schlußstrich (Top-Coat) geeignet. Die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmittel zeigt sich insbesondere bei der Naßreibechtheit der beschichteten Leder. Vergleichbare Werte konnten bisher nur durch Lacke, insbesondere lösemittelverdünnbare Lacke oder durch Vernetzung von wäßrigen Polymerdispersionen wie Polyacrylat- und Polyurethandispersionen, mit Polyaziridinen erbracht werden.

Entgegen der Lehre des Standes der Technik, beispielsweise der DE-OS 34 17 265, Seite 11, wurde überraschend gefunden, daß multifunktionelle oleochemische Hydroxylverbindungen mit Vorteil für bevorzugte Ausführungsformen in Polyurethandispersionen zur Beschichtung von Oberflächen verwendet werden können. Während die DE-OS 34 17 265 vorschlägt, trifunktionelle Hydroxylverbindungen zu den weniger bevorzugten Ausführungsformen zu rechnen, da bei der Verwendung trifunktioneller Aufbaukomponenten die Gefahr bestünde, daß teilweise unlösliche Anteile entstehen, die eine Weiterverarbeitung zu gebrauchsfähigen Polyurethandispersionen nahezu unmöglich macht, lehrt die vorliegende Erfindung das Gegenteil, nämlich insbesondere die Verwendung von multifunktionellen oleochemischen Polyhydroxyverbindungen, gegebenenfalls in Kombination mit multifunktionellen Blockpolymeren auf der Basis von Glycerin und/oder Trimethylolpropan.

Überraschend ist, daß durch die Verwendung der hydrophoben oleochemischen Polyole, die gegenüber dem Stand der Technik eine hydrophobere Komponente darstellen, keine Verlaufmittel zur Beschichtung von Oberflächen notwendig sind. Aufgrund des stark hydrophoben Charakters der oleochemischen Polyole wäre anzu-
 5 nehmen gewesen, daß Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen entsprechend der vorliegenden Erfindung insbesondere Verlaufmittel wie beispielsweise alkoxylierte Dimethylpolysiloxane und/oder wasserlösliche Polyethylenoxid-Einheiten enthaltende Mittel essentiell bedingen würden. Überraschend wurde gefunden, daß bei der Verwendung von oleochemischen Polyolen gemäß der vorlie-
 10 genden Erfindung auf die genannten Verlaufmittel verzichtet werden konnte, was einen bedeutsamen Vorteil der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stand der Technik darstellt.

Zur Herstellung der für die erfindungsgemäßen Zwecke geeigneten Polyurethandispersionen werden die Polyole und ein Überschuß an Diisocyanat unter Bildung eines Polymers mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt. Obwohl geeignete Reaktionsbedingungen und Reaktionszeiten sowie Temperaturen, je nach dem
 15 betreffenden Isocyanatpolyol, variiert werden können, sind diese Änderungen für den Fachmann selbstverständlich. Der Fachmann weiß, daß die Reaktionsfähigkeit der umzusetzenden Bestandteile ein entsprechendes Gleichgewicht zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und unerwünschten Nebenreaktionen, die zu einer Verfärbung und Molekulargewichtsverringerung führen, notwendig macht. Typischerweise wird die Reaktion unter
 20 Rühren bei etwa 50 bis etwa 120° C innerhalb von ungefähr 1 bis 4 h durchgeführt.

Allgemeine Herstellungsvorschrift

Um seitlich Carboxylgruppen einzuführen, wird das Polymere mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem molaren Überschuß an Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindung 1 bis 4 h bei 50 bis 120° C umgesetzt, um ein
 25 Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen zu erhalten. Die Säure wird vorzugsweise in Form einer Lösung, z. B. in N-Methyl-1,2-pyrrolidon oder N,N-Dimethylformamid, zugegeben. Das Lösungsmittel für die Säuren macht typischerweise nicht mehr als ungefähr 5% der Gesamtmenge aus, um den Anteil an organischem Lösungsmittel in dem Polyurethangemisch möglichst gering zu halten. Nachdem die Polyolkomponente der
 30 Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen mit dem Polymeren umgesetzt ist, werden die seitlichen Carboxylgruppen bei ungefähr 58 bis 75° C ungefähr 20 min neutralisiert. Eine Kettenverlängerung und Bildung der Dispersion wird erreicht durch Zugabe von Wasser und Rühren. Ein wasserlösliches Diamin kann gegebenenfalls als zusätzlicher Kettenverlängerer zu dem Wasser zugegeben werden. Die Kettenverlängerung umfaßt die
 35 Umsetzung der verbleibenden Isocyanatgruppen mit Wasser unter Bildung von Harnstoffgruppen und weitere Polymerisation des polymeren Materials, wobei alle Isocyanatgruppen durch Zugabe eines großen stöchiometrischen Überschusses an Wasser umgesetzt werden. Es ist festzustellen, daß die erfindungsgemäßen Polyurethane stark plastisch sind, d. h., daß sie nach ihrer Bildung außer durch Zugabe zusätzlicher Härtungsmittel nicht stark
 40 weiterhärten.

Es wird ausreichend Wasser angewandt, um das Polyurethan in einer Konzentration von ungefähr 10 bis 50 Gew.-% an Feststoffen zu dispergieren und eine Viskosität der Dispersion im Bereich von 10 bis 50 000 mPa·s, zu erreichen.

Die so hergestellten Polyurethandispersionen können alleine eingesetzt werden, können aber auch mit bekannten Zusätzen wie wäßrigen Polyacrylaten, kolloidalen Kaseinen als Co-Bindemittel, modifizierten Siliconen
 45 zur Griffverbesserung, mit wäßrigen Emulsionen natürlicher und synthetischer Wachse bzw. Wachsester zur Steuerung der Wasserfestigkeit, der Gleiteigenschaften und des Blockverhaltens sowie mit weiteren in der Lederzurichtung üblichen Zuschlagstoffen, wie Antischaummitteln, Verlaufhilfsmitteln, Mattierungsmitteln und Pigmentzubereitungen abgemischt werden.

Die Eignung wird an den folgenden Beispielen erläutert:

Herstellung des Polyurethans für die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen

Das Herstellungsverfahren besteht darin, daß ein stöchiometrischer Überschuß eines Diisocyanats oder einer
 50 Mischung von Diisocyanaten mit den Polyolen, d. h. den Polyesterpolyolen, den oleochemischen Polyolen, den Polyetherpolyolen und den anionischen Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen im Rahmen der angegebenen Gewichtsverhältnisse zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß zunächst erst die
 55 Polyesterpolyole und die oleochemischen Polyole oder die Polyesterpolyole, die oleochemischen Polyole und die Polyetherpolyole mit Isocyanat zu einem Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt werden und dann dieses Prepolymer mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen der löslichkeitsvermittelnden Verbindungen der anionische Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen reagiert, um löslichkeitsvermittelnde ionische Gruppen einzuführen. Die löslichkeitsvermittelnden Dihydroxy- und/oder Diamino-
 60 verbindungen können in Form ihrer Salze und/oder in Form ihrer Säuren zugesetzt werden. Sie können zudem im Verlauf oder nach der Urethanbildung neutralisiert werden. Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Polyetherpolyol erst nach oder bei der Überführung in eine wäßrige Dispersion ganz oder teilweise zugefügt wird.

OS 37 02 615

Beispiel 1

GT = Gewichtsteile.

Geprüfte Polyole:

Polyol I:	Polyesterpolyol, aufgebaut aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Diethylenglykol, OH-Zahl (OHZ) 60, Säurezahl = 2	5
Polyol IIa:	Oleochemisches Polyol, Ringöffnungsprodukt eines Leinölepoxids mit Methanol, umgesetzt mit 3 Mol Propylenoxid	10
Polyol IIb:	Oleochemisches Polyol, Ringöffnungsprodukt eines Sojaölepoxids mit Methanol, OHZ 225	
Polyol IIIa:	Polyetherpolyol im Sinne der Erfindung auf Basis Trimethylolpropan, OHZ 39	
Polyol IIIb:	Polyetherpolyol im Sinne der Erfindung auf Basis eines natürlichen Glycerins, OHZ 29	
Polyol IV:	Dimethylolpropionsäure	15

	Beispiel				20
	I		II		
	Komponente				
	GT	%	GT	%	
A Polyol I	168,70	20,21	168,62	20,10	
B Polyol II a	28,55	3,42	28,44	3,39	25
C Polyol III a	—	—	4,19	0,50	
D Polyol IV	27,05	3,24	27,10	3,23	
E N-Methylpyrrolidon	40,48	4,85	40,52	4,83	30
F Hexamethylendiisocyanat	100,00	11,98	100,00	11,92	
G N-Methylmorpholin	22,29	2,67	22,32	2,66	
H Wasser		53,63		53,36	35

	Beispiel				40
	III		IV		
	Komponente				
	GT	%	GT	%	
A Polyol I	164,50	18,70	168,72	19,42	45
B Polyol II a	26,82	3,05	28,58	3,29	
C Polyol III a	7,83	0,89	2,95	0,34	
D Polyol IV	27,09	3,08	27,02	3,11	50
E N-Methylpyrrolidon	40,46	4,60	40,57	4,67	
F Hexamethylendiisocyanat	100,00	11,37	100,00	11,51	
G N-Methylmorpholin	22,81	2,48	24,50	2,82	
H Wasser		55,82		54,83	55

	Beispiel		VI	
	V			
	Komponente			
	GT	%	GT	%
A Polyol I	127,69	19,46	127,62	19,36
I Polyol II b	21,59	3,29	21,56	3,27
K Polyol III b	—	—	3,16	0,48
D Polyol IV	20,47	3,12	20,50	3,11
E N-Methylpyrrolidon	30,64	4,67	30,65	4,65
L Isophorondiisocyanat	100,00	15,24	100,00	15,17
G N-Methylmorpholin	16,86	2,57	16,88	2,56
H Wasser		51,64		51,39

	Beispiel		VIII		IX	
	VII					
	Komponente					
	GT	%	GT	%	GT	%
A Polyol I	124,41	18,04	127,68	18,73	159,52	17,85
I Polyol II b	20,28	2,94	21,61	3,17	26,99	3,02
K Polyol III b	5,93	0,86	2,25	0,33	2,77	0,31
D Polyol IV	20,48	2,97	20,45	3,00	25,56	2,86
E N-Methylpyrrolidon	30,62	4,44	30,67	4,50	38,45	4,30
L Isophorondiisocyanat	100,00	14,50	100,00	14,67	100,00	11,19
M Dimerfettsäurediisocyanat	—	—	—	—	69,97	7,83
G N-Methylmorpholin	16,48	2,39	18,54	2,72	23,06	2,58
H Wasser		53,85		52,87		50,06

Anwendungsbeispiele

Gew.-Verhältnis = Gewichtsverhältnis.
 NC-Emulsion = Nitrocellulose-Emulsion.

Beispiel 1

Zurichtung von Möbelleder-Crust

Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)
wäßrige Pigmentpräparation	100
Polyacrylat-Dispersion	150
Polyurethan-Dispersion	150
Polyurethan-Dispersion nach Beispiel VIII	50
Wachsdispersion	60
Wäßrige Mattierungsmittel	20
Wasser	350

Flotte 3—4 × spritzen.

Abschluß

Kombination Polyurethan-Dispersion

OS 37 02 615

nach Beispiel VIII		
mit Polyacrylat 20/30 Gew.-Verhältnis	200	
NC-Emulsion	100	
Mattierungsmittel	100	
Wasser	200	5

Flotte 2 x spritzen, Leder millen, Flotte 1 x spritzen.

Griffcluster		
		10
Mattierungsmittel	50	
Wachs- und Silikon-Dispersion	115	
Wasser	200	

Mit dieser lösungsmittelarmen Zurichtung werden die für Möbellederzurichtungen geforderten physikalischen Echtheiten erreicht. 15

Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)

trockener Filz	1000 Reibungen, keine Beschädigung	20
nasser Filz	300 Reibungen, keine Beschädigung	

Dauerbiegeverhalten im Bally-Flexometer (DIN 53351/IUP 20)

trocken	100 000 Knickungen, keine Beschädigung	25
naß	20 000 Knickungen, keine Beschädigung	

Beispiel 2

Zurichtung von Schuhoberleder (Softy) 30

Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)	
Pigmentierte NC-Emulsion	150	
NC-Emulsion (farblos)	50	35
PUR-Dispersion, feinteilig, sehr weich	5	
Kationische PUR-Dispersion	20	
Wasser	150	

Flotte 2 x spritzen, Leder Finiflex bügeln bei 100°C, Flotte 2 x spritzen. 40

Abschluß

Kombination PUR-Dispersion nach		
Beispiel V/Polyacrylat-		45
Dispersion 70/30 Gew.-Verhältnis	100	
Griffmittel auf Wachsbasis	10	
Wasser	100	

Flotte 2 x spritzen, Leder millen und Finiflex bügeln 100°C. 50

Es wurden die für Schuhoberleder erforderlichen Echtheiten erreicht.

Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)

trockener Filz	150 Reibungen, keine Beschädigung	55
nasser Filz	100 Reibungen, keine Beschädigung	

Dauerbiegeverhalten im Bally Flexometer (DIN 53351/IUP 20)

trocken	50 000 Knickungen, keine Beschädigung	60
naß	20 000 Knickungen, keine Beschädigung	

Beispiel 3

Schuhoberleder 65

Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)	
-------------	-------------------------------------	--

	Wäßrige Pigmentpräparation	100
	Polyacrylat-Dispersion	300
	Mattierungsmittel	20
	Wachsdispersion	30
5	Wasser	400
	Flotte 2 × spritzen, Leder poren, Flotte 2 × spritzen.	
	Abschluß	
10	PUR-Dispersion nach Beispiel VI	70
	Polyacrylat-Dispersion	30
	Griffmittel auf Wachsbasis	5
	Wasser	100
15	Flotte 2 × spritzen.	
	Mit dieser Zurichtung werden ohne Verwendung von Lösungsmitteln die für Schuhoberleder erforderlichen physikalischen Echtheiten erreicht.	
20	Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)	
	trockener Filz	150 Reibungen, keine Beschädigung
	nasser Filz	100 Reibungen, keine Beschädigung
25	Dauerbiegeverhalten im Bally Flexometer (DIN 53351/IUP 20)	
	trocken	50 000 Knickungen, keine Beschädigung
	naß	20 000 Knickungen, keine Beschädigung
30	Beispiel 4	
	Rindbekleidungsleder	
	Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)
35	Wäßrige Pigmentpräparation	40
	Polyacrylat-Dispersion	200
	Mattierungsmittel	25
	Wasser	450
40	Flotte 3—4 × spritzen.	
	Abschluß	
45	Polyurethan-Dispersion nach Beispiel IX	100
	Mattierungsmittel	50
	Wasser	150
	Flotte 2 × spritzen, Leder millen, Griffklüster spritzen.	
50	Mit dieser Zurichtung werden ohne Verwendung von Lösungsmitteln die für Bekleidungsleder erforderlichen Echtheiten erreicht.	
	Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)	
55	trockener Filz	100 Reibungen, keine Beschädigung
	nasser Filz	50 Reibungen, keine Beschädigung
	Dauerbiegeverhalten im Bally Flexometer (DIN 53351/IUP 20)	
60	trocken	100 000 Knickungen, keine Beschädigung
	naß	50 000 Knickungen, keine Beschädigung

65